

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

RULE 17.1(a) OR (b)

EP 00/3466



REC'D 08 JUN 2000

WIPO

PCT

49942 DE

ESU

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

Die BASF AG in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der
 Bezeichnung

"Textilfaseraffine UV-Absorber"

am 27. April 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-
 chen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
 A 61 K 7/42 und D 06 M 15/267 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 22. Februar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

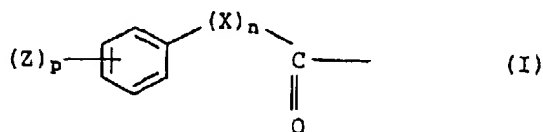
Zitzenzier

Aktenzeichen: 199 18 967.6



Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer
5 Struktureinheit der allgemeinen Formel (I)



in der

- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- X für Gruppierungen der Formel $-CR^1=CR^2-$ oder eine Carbonylgruppe $C=O$ steht, wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy, C_1 - bis C_8 -Alkoxycarbonyl, C_1 - bis C_8 -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Sulfonyl, C_1 - bis C_8 -Alkylsulfonyl oder Phenyl, welches durch bis zu 3 Reste aus der Gruppe C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy, C_1 - bis C_8 -Alkoxycarbonyl, C_1 - bis C_8 -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Chlor, Brom, Sulfonyl und C_1 - bis C_8 -Alkylsulfonyl substituiert sein kann, bedeuten,
- Z Substituenten aus der Gruppe C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy, C_1 - bis C_8 -Alkoxycarbonyl, C_1 - bis C_8 -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Sulfonyl, C_1 - bis C_8 -Alkylsulfonyl, Amino, Mono- oder Di- C_1 - bis C_8 -alkylamino, Carboxamido, welches am Amidstickstoff ein oder zwei C_1 - bis C_8 -Alkylgruppen tragen kann, Hydroxy und gesättigte oder ungesättigte fünf- und sechsgliedrige heterocyclische Reste, welche benzanelliert sein können, bezeichnet, wobei jeweils zwei benachbarte Substituenten Z auch einen gesättigten oder ungesättigten fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden können, und wobei im Falle $p=0$ eine ortho-ständige Carboxylgruppe zusammen mit der vorhandenen Carbonylgruppe unter Einbeziehung eines direkt an diese Carbonylgruppe gebundenen N-Atoms ein cyclisches Imid bilden kann,

2

n die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeutet und

p die Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 bezeichnet,

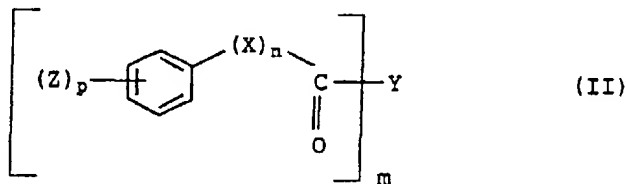
als textilfaseraffine UV-Absorber.

2. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktureinheit (I) nach Anspruch 1 in auf textiles Material aufgebracht Form zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung.

3. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktureinheit (I) nach Anspruch 1 zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblässung der Farbe.

4. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II)

20



25

aufweisen, in der

30

35

40

45

Y für den Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen Gruppierung mit einer mittleren Molmasse (M_w) bis zu 100.000.000 steht, welche mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen oder m' Hydroxylgruppen oder zusammen mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und Hydroxylgruppen aufweist, die zur Ausbildung von Amid- bzw. Esterbindungen mit der Struktureinheit (I) befähigt sind, wobei die genannte Gruppierung auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann,

m' eine Zahl von 1 bis 200 bezeichnet, wobei die Anzahl m der Struktureinheiten (I) 10 bis 100 % von m' ausmacht, mit der Maßgabe, daß jedoch mindestens eine Struktureinheit (I) in den Verbindungen (II) vorhanden ist,

2

n die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeutet und

p die Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 bezeichnet,

5 als textilfaseraffine UV-Absorber.

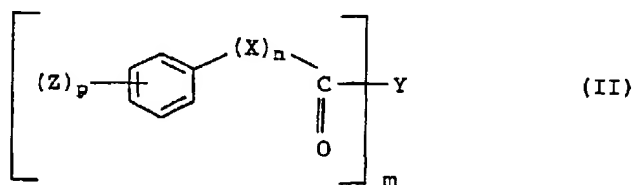
2. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer
Struktureinheit (I) nach Anspruch 1 in auf textiles Material
aufgebrachter Form zum Schutz der menschlichen Haut vor schäd-
10 digender UV-Strahlung.

3. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer
Struktureinheit (I) nach Anspruch 1 zum Schutz von gefärbtem
textilem Material vor Verblässung der Farbe.

15

4. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine
Formel (II)

20



25

aufweisen, in der

30

35

40

45

Y für den Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen,
aromatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen
Gruppierung mit einer mittleren Molmasse (M_w) bis zu
100.000.000 steht, welche mindestens m' primäre und/oder
sekundäre Aminogruppen oder m' Hydroxylgruppen oder zu-
sammen mindestens m' primäre und/oder sekundäre Amino-
gruppen und Hydroxylgruppen aufweist, die zur Ausbildung
von Amid- bzw. Esterbindungen mit der Struktureinheit (I)
befähigt sind, wobei die genannte Gruppierung auch an in
den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch
vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen
quaterniert sein kann,

m' eine Zahl von 1 bis 200 bezeichnet, wobei die Anzahl m
der Struktureinheiten (I) 10 bis 100 % von m' ausmacht,
mit der Maßgabe, daß jedoch mindestens eine Struktur-
einheit (I) in den Verbindungen (II) vorhanden ist,

3

und die Variablen X, Z, n und p die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,

nach den Ansprüchen 1 bis 3.

5

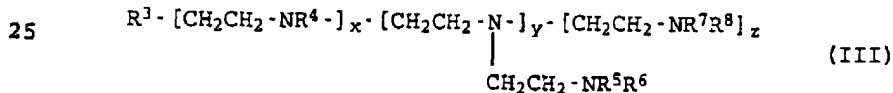
5. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II) aufweisen, nach Anspruch 4, wobei die Anzahl m der Struktureinheiten (I) in den Verbindungen (II) 1, 2 oder 3 beträgt.

10

6. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II) aufweisen, nach Anspruch 4 oder 5, wobei Y für den Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Oligoamins mit 2 bis 6 N-Atomen und insgesamt 2 bis 30 C-Atomen, welches noch 1 bis 3 Hydroxylgruppen tragen kann, steht, wobei das genannte Oligoamine auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

15

- 20 7. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II) aufweisen, nach Anspruch 4 oder 5, wobei Y für den Rest eines Polyethylenimins der allgemeinen Formel (III)



25

30

mit einer mittleren Molmasse (M_w) von 200 bis 1.000.000 steht, in der die Reste R^3 bis R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxyethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste, C_2 - bis C_{20} -Alkenylreste oder C_6 - bis C_{20} -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter substituiert sind, und R^4 und R^5 darüber hinaus noch weitere Polyethylen-imin-Polymerketten bedeuten und x, y und z unabhängig voneinander jeweils 0 oder eine ganze Zahl bezeichnen, wobei das genannte Polyethylenimin auch an in den

35

40

3. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II) aufweisen, nach Anspruch 4 oder 5, wobei Y für den Rest eines Polyamidoamins mit einer mittleren Molmasse (M_w) von 500 bis 100.000.000 steht, welches durch Umsetzung

45

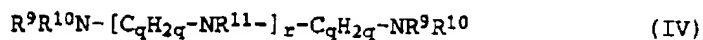
4

von C₄- bis C₁₀-Dicarbonsäuren mit Poly(C₂- bis C₄-alkylen)-polyaminen mit 3 bis 20 basischen Stickstoffatomen im Molekül erhältlich ist und welches mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweist, die zur Ausbildung von Amid- bzw. Esterbindungen mit der Struktureinheit (I) befähigt sind, wobei das genannte Polyamidoamin auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

10

9. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II) aufweisen, nach Anspruch 4 oder 5, wobei Y für den Rest eines Polyamins der allgemeinen Formel (IV)

15



20

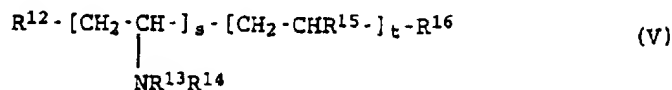
25

30

mit einer mittleren Molmasse (M_w) von 100 bis 100.000.000 steht, in der die Reste R⁹ bis R¹¹ unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxyethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste, C₂- bis C₂₀-Alkenylreste oder C₆- bis C₂₀-Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter substituiert sind, bedeuten, q eine ganze Zahl von 2 bis 6 bezeichnet und r eine ganze Zahl bedeutet, wobei die genannten Alkylaminoreste auch in der Art von Dendrimeren im Alkylteil fortgesetzt werden können und wobei das genannte Polyamin auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

35

10. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II) aufweisen, nach Anspruch 4 oder 5, wobei Y für den Rest eines Polyvinylamins der allgemeinen Formel (V)



40

45

mit einer mittleren Molmasse (M_w) von 300 bis 100.000.000 steht, in der die Reste R¹² bis R¹⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxyethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste, C₂- bis C₂₀-Alkenylreste oder C₆- bis C₂₀-Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter sub-

5

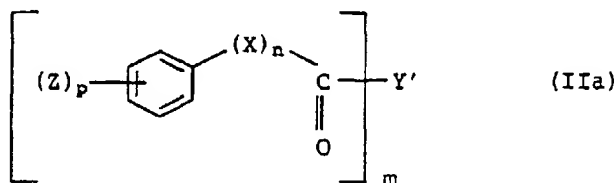
stituiert sind, und R^{15} darüber hinaus noch einen Formamidyl-, Pyrrolidonyl- oder Imidazolylrest bedeuten, s eine ganze Zahl bezeichnet und t für 0 oder eine ganze Zahl steht, wobei das genannte Polyvinylamin auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

11. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktureinheit (I) nach den Ansprüchen 1 bis 10, bei der X für eine Gruppierung der Formel $-CR^1=CR^2-$ steht, wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten und n die Zahl 1 bezeichnet.
- 15 12. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktureinheit (I) nach den Ansprüchen 1 bis 11, bei der Z einen Substituenten aus der Gruppe C_1- bis C_8 -Alkoxy, Amino, Mono- oder Di- C_1- bis C_8 -alkylamino und Hydroxy bezeichnet und p die Zahl 1 bedeutet.
- 20 13. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktureinheit (I) nach den Ansprüchen 1 bis 12 als textileraseraffine UV-Absorber für textiles Material, das aus Cellulose besteht oder Cellulose enthält.
- 25 14. Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 12 auf textiles Material bei der Textilausrüstung aufbringt.
- 30 15. Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 12 auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenaachbehandlung aufbringt.
- 35 16. Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblassung der Farbe, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 12 auf textiles Material bei der Textilausrüstung aufbringt.
- 40 17. Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblassung der Farbe, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen

Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 12 auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung aufbringt.

- 5 18. Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Material, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 12 auf textiles Material bei der Textilausrüstung aufbringt.
- 10 19. Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Material, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 12 auf textiles Material bei der
- 15 Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung aufbringt.
20. Textilwaschmittel-Formulierung, enthaltend 0,01 bis 20 Gew.-% mindestens einer Verbindung (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 12 neben den sonstigen üblichen Bestandteilen.
- 25 21. Textilwäschevor- und Textilwäschenachbehandlungs-Formulierung, enthaltend 0,01 bis 40 Gew.-% mindestens einer Verbindung (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 12 neben den sonstigen üblichen Bestandteilen.
- 30 22. Textilwäschevor- und Textilwäschenachbehandlungs-Formulierung nach Anspruch 20, enthaltend weiterhin 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer kationischer Tenside aus der Gruppe der quartären Diesterammoniumsalze, der quartären Tetraalkylammoniumsalze, der quartären Diamidoammoniumsalze, der Amidoamino-ester und der Imidazoliniumsalze.
- 35 23. Verbindungen (A'), die die allgemeine Formel (IIa)

40



45

aufweisen, in der

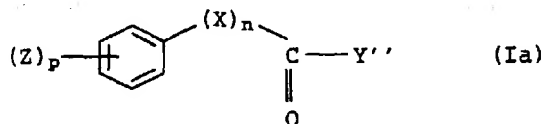
7

Y' für den Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen Gruppierung mit einer mittleren Molmasse (M_w) bis zu 100.000.000 steht, welche mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen oder zusammen mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und Hydroxylgruppen aufweist, die zur Ausbildung von Amid- bzw. Esterbindungen mit der Struktureinheit (I) befähigt sind, wobei die genannte Gruppierung auch an in den Verbindungen (IIa) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann,

m' eine Zahl von 1 bis 200 bezeichnet, wobei die Anzahl m der Struktureinheiten (I) 10 bis 100 % von m' ausmacht, mit der Maßgabe, daß jedoch mindestens eine Struktureinheit (I) in den Verbindungen (II) vorhanden ist,

und die Variablen X, Z, n und p die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

24. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (A'), die die allgemeine Formel (IIa) aufweisen, gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel (Ia)



in der Y'' für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, ein Halogenatom eine gegebenenfalls ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylgruppen tragende Aminogruppe oder eine Hydroxylgruppe steht und die übrigen Variablen die oben genannten Bedeutung haben,

40 mit den Y' zugrundeliegenden Verbindungen unter Ausbildung der entsprechenden Carbonsäureamid- und/oder Carbonsäure-ester-Strukturen umgesetzt und gegebenenfalls anschließend in den Verbindungen (IIa) vorhandene tertiäre und/oder noch vorhandene primäre und/oder sekundäre N-Atome teilweise oder
45 vollständig quaterniert.

8

25. Textiles Material, enthaltend mindestens eine Verbindung (A) mit mindestens einer Struktureinheit der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 12.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Textilfaseraffine UV-Absorber

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen mit einer bestimmten für die UV-Absorption verantwortlichen Struktureinheit als faseraffine UV-Absorber, weiterhin ein Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung und ein Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblassung der Farbe, weiterhin ein Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Material, weiterhin eine Textilwaschmittel- sowie eine Textilwäschevor- und Textilwäschennachbehandlungs-Formulierung, welche diese faseraffinen UV-Absorber enthalten, weiterhin - da ein Teil dieser faseraffinen UV-Absorber neue Substanzen darstellt - diese neuen Substanzen selbst sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und weiterhin textiles Material, welches diese faseraffinen UV-Absorber enthält.

20

Die schädigenden Auswirkungen der UV-Strahlung des Sonnenlichtes auf die menschliche Haut beschränken sich nicht nur auf eine vorzeitige Hautalterung und die Bildung von Hauterythemen (Hautrötungen, Sonnenbrand). Wird die Haut zu lange und zu intensiv der UV-Strahlung ausgesetzt, so erhöht sich zusätzlich die Gefahr, an Hautkrebs zu erkranken. Vornehmlich verantwortlich für die Hautrötung und das erhöhte Hautkrebsrisiko ist der UV-B-Anteil der UV-Strahlung, d.h. der Bereich von 280 bis 320 nm. Das Maximum der Erythemen-Wirkung liegt bei 308 nm.

30

Textilien absorbieren UV-Strahlung und schützen somit als physikalische Barriere die Haut vor den schädigenden Einflüssen des Sonnenlichtes ("textiler Hautschutz"). Allerdings ist die hautschützende Wirkung der Textilien von vielen Faktoren wie Faserart, Gewebekonstruktion, Stoffgewicht, Farbe, Feuchtigkeitsgehalt oder Art der Ausrüstung bzw. Veredlung abhängig. So bietet gerade Sommerkleidung in Form von leichten und hellen Baumwolltextilien nur einen schwachen und damit unzulänglichen Schutz vor UV-Strahlung.

40

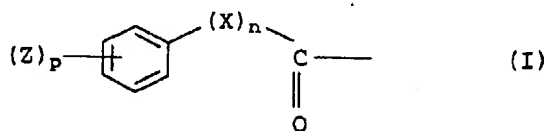
Bislang wurden hauptsächlich übliche optische Aufheller zur Veredlung und zum Schutz der Textilien selbst und auch zum textilen Hautschutz eingesetzt, insbesondere solche auf Stilben- und Triazin-Basis wie beispielsweise in der EP-A 532 145, GB-A 2 313 375 oder der EP-A 728 749 beschrieben. Die Mittel sind

2

aber in ihrer Wirkung noch verbesserungsbedürftig und weisen eine Reihe von Nachteilen auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, in ihrer Wirkung verbesserte faseraffine UV-Absorber bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

Demgemäß wurde die Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktureinheit, in vielen Fällen vorzugsweise mit mindestens zwei Struktureinheiten, der allgemeinen Formel (I)



in der

20

X für Gruppierungen der Formel $-CR^1=CR^2-$ oder eine Carbonylgruppe $C=O$ steht, wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy, C_1 - bis C_8 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - bis C_8 -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Sulfonyl, C_1 - bis C_8 -Alkylsulfonyl oder Phenyl, welches durch bis zu 3 Reste aus der Gruppe C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy, C_1 - bis C_8 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - bis C_8 -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Chlor, Brom, Sulfonyl und C_1 - bis C_8 -Alkylsulfonyl substituiert sein kann, bedeuten,

25

30

Z Substituenten aus der Gruppe C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy, C_1 - bis C_8 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - bis C_8 -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Sulfonyl, C_1 - bis C_8 -Alkylsulfonyl, Amino, Mono- oder Di- C_1 - bis C_8 -alkylamino, Carboxamido, welches am Amidstickstoff ein oder zwei C_1 - bis C_8 -Alkylgruppen tragen kann, Hydroxy und gesättigte oder ungesättigte fünf- und sechsgliedrige heterocyclische Reste, welche benzanelliert sein können, bezeichnet, wobei jeweils zwei benachbarte Substituenten Z auch einen gesättigten oder ungesättigten fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden können, und wobei im Falle $p=0$ eine ortho-ständige Carboxylgruppe zusammen mit der vorhandenen Carbonylgruppe unter Einbeziehung eines direkt an diese Carbonylgruppe gebundenen N-Atoms ein cyclisches Imid bilden kann,

35

40

45

3

n die Zahl 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise die Zahl 0 oder 1, bedeutet und

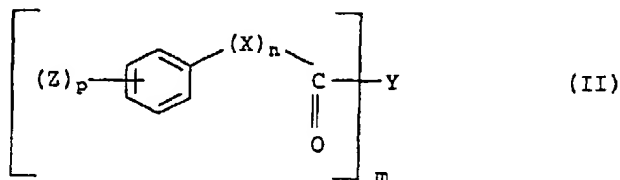
p die Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bezeichnet,

als textilfaseraffine UV-Absorber gefunden.

Die Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktureinheit (I) eignen sich vorzugsweise - im Sinne der Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung - in auf textiles Material aufgebracht Form zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung. Daneben schützen sie aber auch das textile Material selbst vor der UV-Strahlung, insbesondere schützen sie gefärbtes textiles Material vor Verblässung der Farbe.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II)

20



25

aufweisen, in der

Y für den Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen Gruppierung mit einer mittleren Molmasse (M_w) bis zu 100.000.000 steht, welche mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen oder m' Hydroxylgruppen oder zusammen mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und Hydroxylgruppen aufweist, die zur Ausbildung von Amid- bzw. Esterbindungen mit der Struktureinheit (I) befähigt sind, wobei die genannte Gruppierung auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann,

40

m' eine Zahl von 1 bis 200 bezeichnet, wobei die Anzahl m der Struktureinheiten (I) 10 bis 100 % von m' ausmacht, mit der Maßgabe, daß jedoch mindestens eine Struktureinheit (I) in den Verbindungen (II) vorhanden ist,

45

4

und die Variablen X, Z, n und p die oben genannte Bedeutung haben,

verwendet.

5

Die Anzahl m der Struktureinheiten (I) in den Verbindungen (II) beträgt insbesondere - je nach Größe und Struktur der Gruppierung Y - 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 10, vor allem 1 bis 5, oder 2 bis 50, vorzugsweise 2 bis 10, vor allem 2 bis 5. In den meisten Fällen bezeichnet m die Zahl 1, 2 oder 3. Die Anzahl m' der zur Verknüpfung mit den Struktureinheiten (I) befähigten Amino- bzw. Hydroxylgruppen in der Y zugrundeliegenden Gruppierung kann ein Vielfaches von m betragen; insbesondere bezeichnet m' eine Zahl von 1 bis 100, vor allem von 1 bis 50, oder eine Zahl von 2 bis 200, vorzugsweise von 2 bis 100, vor allem von 2 bis 50. Vorzugsweise macht m 20 bis 100 %, insbesondere 30 bis 100 % von m' aus.

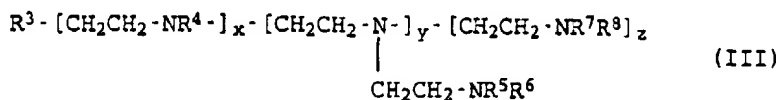
Die Y zugrundeliegenden Verbindungen sind insbesondere monomere und polymere Aminoalkohole, Oligo- und Polyamine, Polyalkylen-polyamine, Polyamidoamine, Polyvinylamine und mit (Poly)ethylenimin gepfropfte Polyalkylenpolyamine, wobei die genannten Amine und Aminoalkohole auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann. In der quaternierten Form tragen solche N-Atome in der Regel als vierten organischen Rest eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe, meist eine Methyl- oder Ethylgruppe, oder eine Benzylgruppe, welche nach üblichen Methoden eingeführt worden ist.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht Y für den Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Oligoamins mit 2 bis 6 N-Atomen und insgesamt 2 bis 30 C-Atomen, welches noch 1 bis 3 Hydroxylgruppen tragen kann, wobei das genannte Oligoamine auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann. Typische Beispiele für solche Oligoamine sind 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin, N,N-Dimethylethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 3-Dimethylamino-1-propanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin, 3-(Dimethylamino)propylamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)-1,2-ethylen-diamin, N,N,N',N'-Tetrakis(3-aminopropyl)-1,2-ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetrakis[3-(C₁- bis C₄-alkylamino)propyl]-1,2-ethylen-diamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)piperazin und N,N'-Bis[3-(C₁- bis C₄-alkylamino)propyl]-piperazin. Als C₁- bis C₄-Alkylreste in den vorstehend aufgeführten Oligoaminen kommen jeweils Methyl, Ethyl,

5

n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl in Betracht.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform steht Y für den Rest eines Polyethylenimins der allgemeinen Formel (III)



10

mit einer mittleren Molmasse (M_w) von 200 bis 1.000.000 steht, in der die Reste R^3 bis R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxy-ethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste, C_2 - bis C_{20} -Alkenylreste oder C_6 - bis C_{20} -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter substituiert sind, und R^4 und R^5 darüber hinaus noch weitere Polyethylenimin-Polymerketten bedeuten und x, 20 y und z unabhängig voneinander jeweils 0 oder eine ganze Zahl bezeichnen, wobei das genannte Polyethylenimin auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

25

Die Summe aus x, y und z ist so zu wählen, daß die mittlere Molmasse im angegebenen Bereich liegt. Bevorzugte Bereiche für die mittlere Molmasse (M_w) der Polyethylenimine (III) sind 250 bis 100.000, insbesondere 300 bis 25.000.

30

Bevorzugte Reste R^3 bis R^8 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Carboxymethyl, Carboxyethyl, Phosphonomethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-(2'-Hydroxyethoxy)ethyl und 2-[2'-(2''-Hydroxyethoxy)-ethoxy]ethyl.

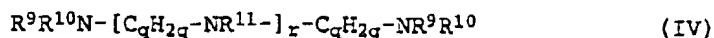
35

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform steht Y für den Rest eines Polyamidoamins mit einer mittleren Molmasse (M_w) von 500 bis 100.000.000, welches durch Umsetzung von C_4 - bis C_{10} -Dicarbonsäuren mit Poly(C_2 - bis C_4 -alkylen)polyaminen mit 3 40 bis 20 basischen Stickstoffatomen im Molekül erhältlich ist und welches mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweist, die zur Ausbildung von Amid- bzw. Esterbindungen mit der Struktureinheit (I) befähigt sind, wobei das genannte Polyamidoamin auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären 45 und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

6

Bevorzugte Bereiche für die mittlere Molmasse (M_w) der Polyamidoamine sind 800 bis 1.000.000, insbesondere 1200 bis 200.000.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform steht Y 5 für den Rest eines Polyamins der allgemeinen Formel (IV)



mit einer mittleren Molmasse (M_w) von 100 bis 100.000.000 steht, 10 in der die Reste R^9 bis R^{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxyethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste, C_2 - bis C_{20} -Alkenylreste oder C_6 - bis C_{20} -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, 15 die gegebenenfalls weiter substituiert sind, bedeuten, q eine ganze Zahl von 2 bis 6 bezeichnet und r eine ganze Zahl bedeutet, wobei die genannten Alkylaminoreste auch in der Art von Dendrimeren im Alkylteil fortgesetzt werden können und wobei das genannte Polyamin auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen ter- 20 tiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

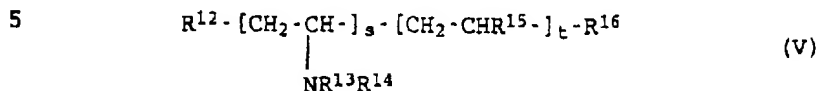
Die Zahl r ist so zu wählen, daß die mittlere Molmasse im angegebenen Bereich liegt. Bevorzugte Bereiche für die mittlere Mol- 25 masse (M_w) der Polyamine (IV) sind 100 bis 1.000.000, insbesondere 100 bis 100.000. Vorzugsweise bezeichnet q die Zahl 2.

Bevorzugte Bedeutungen für die Reste R^9 bis R^{11} sind ebenfalls diejenigen, welche oben für R^3 bis R^8 angegeben sind.

30 Dendrimere oder dendrimerartige Amine oder deren Vorstufen sind N,N,N',N'-Tetraaminopropylethyldiamin, auch als N6-Amin bezeichnet, sowie die daraus durch Aminopropylierung herstellbaren, nach der Anzahl ihrer N-Atome bezeichneten dendrimeren Amine wie 35 N14-, N30-, N62- und N128-Amin. Diese Amine weisen ein Ethyldiamin-Grundgerüst auf, dessen Wasserstoffatome am Stickstoff durch Amino(n-propyl)reste substituiert sind. Die dabei endständigen Aminogruppen können wiederum durch entsprechende Amino- propylgruppen substituiert sein (N14-Amin), usw.. Herstellungs- 40 verfahren für diese Amine sind beschrieben in WO 96/15097, ausgehend von Ethyldiamin. Ebenfalls bevorzugte Beispiele dieser Amine sind entsprechende N-Amine, wie sie in WO 93/14147 beschrieben sind, die ausgehend von Butyldiamin statt wie vorstehend Ethyldiamin hergestellt sind.

7

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform steht Y für den Rest eines Polyvinylamins der allgemeinen Formel (V)



mit einer mittleren Molmasse (M_w) von 300 bis 100.000.000 steht, in der die Reste R^{12} bis R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxy-ethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste, C_2 - bis C_{20} -Alkenylreste oder C_6 - bis C_{20} -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter substituiert sind, und R^{15} darüber hinaus noch einen Formamidyl-, Pyrrolidonyl- oder Imidazolyrest bedeuten, s eine ganze Zahl bezeichnet und t für 0 oder eine ganze Zahl steht, wobei das genannte Polyvinylamin auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

Die Summe aus s und t ist so zu wählen, daß die mittlere Molmasse im angegebenen Bereich liegt. Bevorzugte Bereiche für die mittlere Molmasse (M_w) der Polyvinylamine (V) sind 500 bis 500.000, insbesondere 800 bis 50.000.

Bevorzugte Bedeutungen für die Reste R^{12} bis R^{16} sind ebenfalls diejenigen, welche oben für R^3 bis R^8 angegeben sind.

Weiterhin werden vorzugsweise Verbindungen (A) verwendet, die eine oder mehrere Struktureinheiten (I) aufweisen, bei denen X für eine Gruppierung der Formel $-\text{CR}^1=\text{CR}^2-$ steht, wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten und n die Zahl 1 bezeichnet.

Weiterhin werden vorzugsweise Verbindungen (A) verwendet, die eine oder mehrere Struktureinheiten (I) aufweisen, bei denen Z einen Substituenten aus der Gruppe C_1 - bis C_8 -Alkoxy, Amino, Mono- oder Di- C_1 - bis C_8 -alkylamino und Hydroxy bezeichnet und p die Zahl 1 bedeutet.

Im Zusammenhang mit den oben genannten Variablen R^1 , R^2 und Z bedeuten C_1 - bis C_8 -Alkyl, -Alkoxy und -Acyloxy, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-

8

Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl und 2-Ethylhexyl bzw. die entsprechenden Alkoxy- oder Acyloxy-Reste.

Als gesättigte oder ungesättigte fünf- und sechsgliedrige hetero-
5 cyclische Reste für die Variable Z, welche benzanelliert sein können, kommen beispielsweise der Imidazolyl- oder Benzimidazolylrest in Betracht.

Als ungesättigter sechsgliedriger Ring, den zwei benachbarte
10 Substituenten Z bilden können, kommt insbesondere ein Benz-
anellant in Betracht.

Einzelne besonders bevorzugte Struktureinheiten (I) für die
Verbindungen (A) sind:

15

- p-Aminobenzoyl
- p-(Mono-C₁- bis C₈-alkylamino)benzoyl
- p-(Di-C₁- bis C₈-alkylamino)benzoyl
- p-Hydroxycinnamoyl (abgeleitet von p-Hydroxyzimtsäure)
- 20 • p-C₁- bis C₈-Alkoxycinnamoyl (abgeleitet von p-C₁- bis C₈-Alkoxyzimtsäure)
- o-Hydroxybenzoyl
- Phthalimidoyl-
- o-Carboxamidobenzoyl
- 25 • o-(C₁- bis C₈-Alkoxy-carbonyl)benzoyl
- o-Aminobenzoyl
- o-(Mono-C₁- bis C₈-alkylamino)benzoyl
- o-(Di-C₁- bis C₈-alkylamino)benzoyl
- 2-Cyano-3,3-diphenylacryloyl
- 30 • m-Benzimidazolyl-p-hydroxybenzoyl

Einzelne besonders bevorzugte Verbindungen (A) selbst sind:

- 35 • α, ω -Bis[(p-dimethylamino)benzoylamid] aus N,N'-Bis(3-amino-propyl)-1,2-ethylendiamin
- α, ω -Bis[(p-dimethylamino)benzoylamid] aus Triethylentetramin
- α, ω -Bis[(p-dimethylamino)benzoylamid] aus Pentaethylenhexamin
- α, ω -Bis[p-methoxycinnamoylamid] aus N,N'-Bis(3-amino-propyl)-1,2-ethylendi-amin, an den beiden mittenständigen
- 40 sekundären Aminogruppen mit jeweils zwei Methylgruppen quaterniert
- α -(p-Methoxycinnamoylamid) aus N,N'-Bis(3-amino-propyl)-1,2-ethylendiamin
- α, ω -Bis[p-methoxycinnamoylamid] aus Pentaethylenhexamin
- 45 • α -(p-Dimethylamino)benzoylamid aus N,N'-Bis(3-amino-propyl)-1,2-ethylendiamin

- Umsetzungsprodukt eines Polyethylenimins der Formel (III) mit $M_w=700$ mit p-Methoxyzimtsäuremethylester im Molverhältnis von 1:3
- Umsetzungsprodukt eines Polyethylenimins der Formel (III) mit $M_w=700$ mit 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester im Mol-
5 verhältnis von 1:3.

Textiles Material, worauf die Verbindungen (A) der vorliegenden Erfindung aufziehen und dort ihre Schutzwirkung entfalten können,
10 umfaßt insbesondere Bekleidungsartikel, d.h. Textilien, die auf der menschlichen Haut getragen werden, aber auch Haus- und Gartenartikel aus oder mit gefärbten Textilien wie Markisen und Sonnenschirme, die intensiver Sonnenbestrahlung ausgesetzt sind. Vorzugsweise besteht dieses zu schützende textile Material aus
15 Cellulose (Baumwolle) oder enthält Cellulose, beispielsweise sind hier Bekleidungstextilien aus Baumwolle oder Baumwoll-Polyester-Mischungen von Interesse.

Gegenstand der vorliegenden Erfindungen ist auch ein Verfahren
20 zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) auf textiles Material bei der Textilausrüstung, also bei der Herstellung der Textilien, aufbringt.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I)
30 auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung aufbringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblässung
35 der Farbe, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) auf textiles Material bei der Textilausrüstung, also bei der Herstellung der Textilien, aufbringt.

40 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblässung der Farbe, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textil-
45 wäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung aufbringt.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Material, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) auf textiles Material bei der Textilausrüstung, also bei der Herstellung der Textilien, aufbringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Material, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschennachbehandlung aufbringt.

15 Der UV-Schutzfaktor UPF ("Ultraviolet Radiation Protection Factor") von Textilien wird gemäß der australischen/neuseeländischen Norm AS/NZS 4399:1996 mittels einer in vitro-Methode bestimmt. Gemessen wird die UV-Durchlässigkeit des textilen Objektes. Aus der spektralen Transmission läßt sich anhand der nachfolgenden Gleichung der Schutzfaktor direkt ermitteln:

$$\text{UPF} = \frac{\int_{\lambda = 280 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} S_{\lambda} \times E_{\lambda} \times d\lambda}{\int_{\lambda = 280 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} S_{\lambda} \times E_{\lambda} \times T_{\lambda} \times d\lambda}$$

wobei

35 S_{λ} = Spektraleinstrahlung der Sonne im UV-Bereich bei der Wellenlänge λ

E_{λ} = spektrale Erythemwirksamkeit der UV-Strahlung bei der Wellenlänge λ

40 T_{λ} = spektrale Durchlässigkeit des textilen Objektes bei der Wellenlänge λ

Die erfindungsgemäßen faseraffinen UV-Absorber (A) mit mindestens einer Struktureinheit (I) können bei der Ausrüstung des textilen Materials, also bei der Herstellung der Textilien, oder bei der Pflege des fertigen textilen Gegenstandes, also bei der Textil-

11

wäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung, aufgebracht werden.

- Unter Textilausrüstung ("Textilveredlung") versteht man die
- 5 Arbeitsprozesse bei der Herstellung von Textilien, bei denen der Gebrauchswert der Textilien gesteigert wird und durch eine vor-
teilhafte Gestaltung ihrer äußeren Eigenschaften die Textilien
verschönert werden. Typische Prozesse zur Gebrauchswertsteigerung
sind die Pflegeleichtausrüstung, das Knitterfestmachen und die
- 10 Krumpfechtausrüstung. Typische Prozesse zur Gestaltung der
äußeren Eigenschaften sind das Färben, das Bleichen, das Be-
drucken und das Mercerisieren. Bei der Ausrüstung insbesondere
von Stückware werden in der Regel Appreturen eingesetzt, welche
die veredelnden Mittel enthalten und denen vorzugsweise auch die
- 15 Verbindungen (A) im Sinne der vorliegenden Erfindung zugesetzt
werden.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Textil-
waschmittel-Formulierung, welche 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere
- 20 0,1 bis 10 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens einer
Verbindung (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I)
neben den sonstigen üblichen Bestandteilen enthält.

- Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung enthält in
- 25 der Regel als sonstige übliche Bestandteile

- (B) 1 bis 60 Gew.-% anorganische Builder auf Basis von kristalli-
nen oder amorphen Alumosilicaten, kristallinen oder amorphen
- 30 Silicaten, Carbonaten oder Phosphaten,

- (C) 0,5 bis 40 Gew.-% anionische Tenside und

- (D) 0,5 bis 40 Gew.-% nichtionische Tenside.

- 35 Geeignete anorganische Builder (B) sind vor allem kristalline
oder amorphe Alumosilicate mit ionenaustauschenden Eigenschaften
wie insbesondere Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind
geeignet, insbesondere Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer
Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere
- 40 Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist.
Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in
EP-A 038591, EP-A 021491, EP-A 087035, US-A 4604224,
GB-A 2013259, EP-A 522726, EP-A 384070 und WO-A 94/24251.

- 45 Geeignete kristalline Silicate (B) sind beispielsweise Disilicate
oder Schichtsilicate, z.B. δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ oder β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (SKS 6 bzw.
SKS 7, Hersteller: Hoechst). Die Silicate können in Form ihrer

12

Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, vorzugsweise als Na-, Li- und Mg-Silicate.

Amorphe Silicate wie beispielsweise Natriummetasilicat, welches
5 eine polymere Struktur aufweist, oder amorphes Disilicat (Britesil® H 20 Hersteller: Akzo) sind ebenfalls verwendbar.

Geeignete anorganische Buildersubstanzen (B) auf Carbonat-Basis sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer
10 Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, eingesetzt.

15 Übliche Phosphate als anorganische Builder (B) sind Polyphosphate wie z.B. Pentanatriumtriphosphat.

Die genannten Komponenten (B) können einzeln oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

20

Die Komponente (B) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 45 Gew.-%, vor.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung keine Builder auf Phosphat-Basis oder solche nur bis maximal 5 Gew.-%, insbesondere nur bis maximal 2 Gew.-%.

30 Geeignete anionische Tenside (C) sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. C₉- bis C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂- bis C₁₄-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₃-Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetyl-sulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearyl-sulfat und Talg-
35 fettalkoholsulfat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate) bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise
40 dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C₈- bis C₂₂-, vorzugsweise einen C₁₀- bis C₁₈-Alkohol z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Alkohol 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis
45 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche

13

alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈- bis C₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxid-einheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkylethersulfate mit breiter oder enger Alkylengradienten-Verteilung erhalten.

- 10 Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C₈- bis C₂₄-, vorzugsweise C₁₀- bis C₁₈-Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Na- und K-Salze von C₈- bis C₂₄-Carbonsäuren.

- Weitere geeignete anionische Tenside sind lineare C₈- bis C₂₀-Alkylbenzolsulfonate ("LAS"), vorzugsweise lineare C₉- bis C₁₇-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.

- Weiterhin eignen sich als anionische Tenside (C) noch C₈- bis C₂₄-Olefin-sulfonate und -disulfonate, welche auch Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten bzw. -disulfonate darstellen können, Alkylestersulfonate, sulfonierte Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonate, Fettsäureglycerinestersulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Paraffinsulfonate mit ca. 20 bis ca. 50 C-Atomen (basierend auf aus natürlichen Quellen gewonnenem Paraffin oder Paraffingemischen), Alkylphosphate, Acylisethionate, Acyltaurate, Acylmethyлтаurate, Alkylbernsteinsäuren, Alkenylbernsteinsäuren oder deren Halbester oder Halbamide, Alkylsulfobernsteinsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfobernsteinsäuren, Acylsarkosinate, sulfatierte Alkylpolyglucoside, Alkylpolyglykolcarboxylate sowie Hydroxyalkylsarkosinate.

- Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze wie z.B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

- Die Komponente (C) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, vor allem 3 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% vor. Werden C₈- bis C₂₀-linear-Alkyl-benzolsulfonate (LAS) mitverwendet, kommen diese üblicherweise in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 3 Gew.-%, zum Einsatz.

14

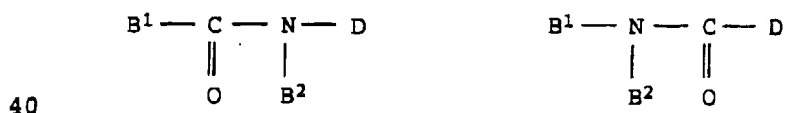
Man kann einzelne anionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Aniontenside einsetzen. Es können anionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, beispielsweise nur Fettalkoholsulfate oder nur Alkylbenzolsulfonate, man kann 5 aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden, z.B. eine Mischung aus Fettalkoholsulfaten und Alkylbenzolsulfonaten.

Als nichtionische Tenside (D) eignen sich beispielsweise 10 alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylen- 15 oxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylen- 20 oxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkoxylate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Homologen-Verteilung erhalten.

25 Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenolethoxylate mit C₆ bis C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Alkylenoxideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside 30 mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide 35 der allgemeinen Strukturen

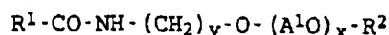


wobei B₁ ein C₆- bis C₂₂-Alkyl, B² Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl und D ein Polyhydroxyalkyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht B¹ für 45 C₁₀- bis C₁₈-Alkyl, B² für CH₃ und D für einen C₃- oder C₅-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die

15

Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C₁₀- bis C₁₈-Carbonsäuren.

Weitere in Betracht kommende nichtionische Tenside sind die aus 5 der WO-A 95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel



10 in der

R¹ einen C₅- bis C₂₁-Alkyl- oder Alkenylrest bezeichnet,

R² eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet,

A¹ für C₂- bis C₄-Alkylen steht,

15 y die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und

x einen Wert von 1 bis 6 hat.

Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von n-Butyltriglykolamin der Formel H₂N-(CH₂-CH₂-O)₃-C₄H₉ mit Dodecan-
20 säuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel H₂N-(CH₂-CH₂-O)₄-C₂H₅ mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten C₈- bis C₁₈-Fettsäuremethylestern.

Weiterhin eignen sich als nichtionische Tenside (D) noch Block-
25 copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (Pluronic®- und Tetronic®-Marken der BASF), Polyhydroxy- oder Polyalkoxyfettsäurederivate wie Polyhydroxyfettsäureamide, N-Alkoxy- oder N-Aryloxypolyhydroxyfettsäureamide, Fettsäureamidethoxylate, insbesondere endgruppenverschlossene, sowie
30 Fettsäurealkanolamidalkoxylate.

Die Komponente (D) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 3 bis 25 Gew.-%, vor allem 5 bis 20 Gew.-%, vor.

35

Man kann einzelne nichtionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Niotenside einsetzen. Es können nichtionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, insbesondere nur alkoxylierte C₃- bis C₂₂-Alkohole, man kann aber auch Tensid-
40 mischungen aus verschiedenen Klassen verwenden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich zu den anorganischen Buildern (B) 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%
45 organische Cobuilder in Form von niedermolekularen, oligomeren

16

oder polymeren Carbonsäuren, insbesondere Polycarbonsäuren, oder Phosphonsäuren oder deren Salzen, insbesondere Na- oder K-salzen.

Als organische Cobuilder geeignete niedermolekulare Carbonsäuren 5 oder Phosphonsäuren sind beispielsweise:

Phosphonsäuren wie z.B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) 10 und Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure);

C₄- bis C₂₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z.B. Bernstein-säure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentan-tetracarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C₁- bis 15 C₁₆-Alkyl- bzw. -Alkenyl-Resten;

C₄- bis C₂₀-Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharosemono-, di- und tricarbonsäure;

20

Aminopolycarbonsäuren wie z.B. Nitrilotriessigsäure, β -Alanindi-essigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Iso-serindiessigsäure, Alkylethylendiamintriacetate, N,N-bis(Carboxy-methyl)glutaminsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure und

25 N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure, Methyl- und Ethylglycindiessigsäure.

Als organische Cobuilder geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren sind beispielsweise:

30

Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451508 und EP-A 396303 beschrieben sind;

Co- und Terpolymere ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren, wobei als 35 Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere

aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%,
aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis zu 60 Gew.-% und
aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%

40

einpolymerisiert sein können.

Als ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. 45 Bevorzugt wird Maleinsäure.

17

Die Gruppe (i) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C_3 - C_8 -Mono-carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

5

Die Gruppe (ii) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C_2 - C_{22} -Olefine, Vinylalkylether mit C_1 - C_8 -Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C_1 - C_8 -Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C_2 - C_6 -Olefine, Vinylalkylether mit C_1 - C_4 -Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

Die Gruppe (iii) umfaßt (Meth)acrylester von C_1 - bis C_8 -Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C_1 - C_8 -Aminen, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol.

15

Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Copolymeren und Terpolymere sind beispielsweise aus US-A 3887806 sowie DE-A 4313909 bekannt.

Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich als organische Cobuilder vorzugsweise:

25

Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10 mit Molmassen von 1000 bis 150000;

30 Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C_1 - C_8 -Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) :90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) :10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann;

35

Copolymere von Maleinsäure mit C_2 - C_8 -Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind.

40

Pfropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5227446, DE-A 4415623 und DE-A 4313909, eignen sich ebenfalls als organische Cobuilder.

45

18

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 5 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfpfende Komponente, aufgepfropft werden.

Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfpfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

Als Pfpfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z.B. saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, Eiweißhydrolysate und reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z.B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und N-Alkylglucamin geeignet sowie auch Polyalkylen-glycole mit Molmassen mit bis zu $M_w = 5000$ wie z. B. Polyethylen-glycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymeren und alkoxylierte ein- oder mehrwertige C_1 - C_{22} -Alkohole, vgl. US-A 5756456.

25 Als organische Cobuilder geeignete Polyglyoxylsäuren sind beispielsweise beschrieben in EP-B 001004, US-A 5399286, DE-A 4106355 und EP-A 656914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

30 Als organische Cobuilder geeignete Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A 454126, EP-B 511037, WO-A 94/01486 und EP-A 581452.

Als organische Cobuilder verwendet man insbesondere auch Poly-asparaginsäuren oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C_4 - C_{25} -Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C_4 - C_{25} -Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit C_6 - C_{22} -Mono- oder -Dicarbonsäuren bzw. mit C_6 - C_{22} -Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

Als organische Cobuilder eignen sich weiterhin Iminodibernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Aminopolycarboxylate, Alkylpolyamino-carboxylate, Aminopolyalkylenphosphonate, Polyglutamata, hydrophob modifizierte Citronensäure wie z.B. Agaricinsäure, Poly- α -hydroxyacrylsäure, N-Acylethylendiamintriacetate wie

19

Lauroylethylendiamintriacetat und Alkylamide der Ethylendiamin-tetraessigsäure wie EDTA-Talgamid.

Weiterhin können auch oxidierte Stärken als organische Cobuilder 5 verwendet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittelformulierung zusätzlich, insbesondere zusätzlich zu den anorganischen Buildern (B), den 10 anionischen Tensiden (C) und/oder den nichtionischen Tensiden (D), 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate, wie sie in der WO 97/19159 beschrieben sind.

- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 27 Gew.-%, vor allem 10 bis 23 Gew.-% Bleichmittel in Form von Percarbonsäuren, z.B. Diperoxododecandicarbonsäure, Phthalimidopercapronsäure oder Monoper- 20 oxophthalsäure oder -terephthalsäure, Addukten von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze, z.B. Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumcarbonat-Perhydrat oder Natriumphosphat-Perhydrat, Addukten von Wasserstoffperoxid an organische Verbindungen, z.B. Harnstoff-Perhydrat, oder von an- 25 organischen Peroxosalzen, z.B. Alkalimetallpersulfaten, oder -peroxodisulfaten, gegebenenfalls in Kombination mit 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-%, Bleichaktivatoren. Bei Color-Waschmitteln wird das Bleichmittel (wenn vorhanden) in der Regel ohne Bleichaktivator 30 eingesetzt, ansonsten sind üblicherweise Bleichaktivatoren mit vorhanden.

Als Bleichaktivatoren eignen sich:

- 35 - polyacylierte Zucker, z.B. Pentaacetylglucose;
- Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkali-metallsalze, z.B. Natrium-p-nonanoyloxybenzolsulfonat oder Natrium-p-benzoyloxybenzolsulfonat;
- 40 - N,N-diacylierte und N,N,N',N'-tetraacylierte Amine, z.B. N,N,N',N'-Tetraacetylmethylendiamin und -ethylendiamin (TAED), N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethyl- 45 hydantoin;

20

- N-Alkyl-N-sulfonylcarbonamide, z.B. N-Methyl-N-mesylacetamid
oder N-Methyl-N-mesylbenzamid;
- N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder
5 Urazole, z.B. Monoacetylmaleinsäurehydrazid;
- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z.B. O-Benzoyl-N,N-
succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder
O,N,N-Triacetylhydroxylamin;
- 10 - N,N'-Diacylsulfurylamide, z.B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-
sulfurylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionylsulfurylamid;
- acylierte Lactame wie beispielsweise Acetylcaprolactam,
15 Octanoylcaprolactam, Benzoylcaprolactam oder Carbonylbis-
caprolactam;
- Anthranilderivate wie z.B. 2-Methylantranil oder 2-Phenyl-
anthranil;
- 20 - Triacylcyanurate, z.B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcya-
nurat;
- Oximester und Bisoximester wie z.B. O-Acetylacetonoxim oder
25 Bisisopropyliminocarbonat;
- Carbonsäureanhydride, z.B. Essigsäureanhydrid, Benzoesäure-
anhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid oder Phthalsäure-
anhydrid;
- 30 - Enolester wie z.B. Isopropenylacetat;
- 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z.B.
1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;
- 35 - Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
- diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-di-
ketopiperazin;
- 40 - ammoniumsubstituierte Nitrile wie z.B. N-Methylmorpholinium-
acetonitrilmethylsulfat;
- Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethyl-
45 propylendiharnstoff, z.B. Tetraacetylpropylendiharnstoff;

21

- α -Acyloxypolyacylmalonamide, z.B. α -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
 - Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z.B.
5 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin;
 - Benz-(4H)1,3-oxazin-4-one mit Alkylresten, z.B. Methyl, oder aromatischen Resten z.B. Phenyl, in der 2-Position.
- 10 Das beschriebene Bleichsystem aus Bleichmitteln und Bleichaktivatoren kann gegebenenfalls noch Bleichkatalysatoren enthalten. Geeignete Bleichkatalysatoren sind beispielsweise quaternierte Imine und Sulfonimine, die beispielsweise beschrieben sind in US-A 5 360 569 und EP-A 453 003. Besonders wirksame Bleich-
- 15 katalysatoren sind Mangankomplexe, die beispielsweise in der WO-A 94/21777 beschrieben sind. Solche Verbindungen werden im Falle ihres Einsatzes in den Waschmitteln-Formulierungen höchstens in Mengen bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bis 0,5 % Gew.-%, im Falle von sehr aktiven Mangankomplexen in Mengen bis zu
- 20 0,1 Gew.-%, eingearbeitet.

Neben dem beschriebenen Bleichsystem aus Bleichmitteln, Bleichaktivatoren und gegebenenfalls Bleichkatalysatoren ist für die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung auch die

25 Verwendung von Systemen mit enzymatischer Peroxidfreisetzung oder von photoaktivierten Bleichsystemen möglich.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,05
- 30 bis 4 Gew.-% Enzyme. Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen. Von den Enzymen werden vorzugsweise Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z.B. Savinase und
- 35 Esperase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Lipase ist z. B. Lipolase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist z.B. Celluzym (Hersteller: Novo Nordisk). Auch die Verwendung von Peroxidasen zur Aktivierung des Bleichsystems ist möglich. Man kann einzelne Enzyme oder eine Kombination
- 40 unterschiedlicher Enzyme einsetzen. Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung noch Enzymstabilisatoren, z.B. Calciumpropionat, Natriumformiat oder Borsäuren oder deren Salze, und/oder Oxidationsverhinderer enthalten.

Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung kann neben den bisher genannten Hauptkomponenten noch folgende weitere übliche Zusätze in den hierfür üblichen Mengen enthalten:

- 5 - kationische Tenside, üblicherweise in einer Menge bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, beispielsweise C_8 -bis C_{16} -Dialkyldimethylammoniumhalogenide, Dialkoxydimethylammoniumhalogenide oder Imidazoliniumsalze mit langkettigem Alkylrest;
- 10 - amphotere Tenside, üblicherweise in einer Menge bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, beispielsweise Derivate von sekundären oder tertiären Aminen wie z.B. C_{12} - C_{18} -Alkylbetaine oder C_{12} - C_{18} -Alkylsulfobetaine oder Aminoxide wie Alkyldimethylaminoxide;
- 15 - Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere (Dabei handelt es sich z.B. um Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren oder Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäuren. Derartige Polyester sind bekannt, vgl. beispielsweise US-A-3 557 039, GB-A-1 154 730, 20 EP-A-0 185 427, EP-A-0 241 984, EP-A-0 241 985, EP-A-0 272 033 und US-A-5 142 020. Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Pfropf- oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylester auf Polyalkylenoxiden, vgl. 25 US-A-4 746 456, US-A-4 846 995, DE-A-3 711 299, US-A-4 904 408, US-A-4 846 994 und US-A-4 849 126, oder modifizierten Cellulosen wie z.B. Methylcellulose, Hydroxylpropylcellulose oder Carboxymethylcellulose. Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere sind in den Waschmittel- 30 formulierungen zu 0,1 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,2 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,3 bis 1,2 Gew.-% enthalten. Bevorzugt eingesetzte Soil-Release-Polymere sind die aus der US-A-4 746 456 bekannten Pfropfpolymeren von Vinylacetat auf Polyethylenoxid der Molmasse 2500 - 8000 im Gewichts- 35 verhältnis 1,2:1 bis 3,0:1, sowie handelsübliche Polyethylenterephthalat/Polyoxyethylenterephthalate der Molmasse 3000 bis 25000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8:1 bis 1:1 und die aus der DE-A-44 03 866 bekannten Blockpoly- 40 kondensate, die Blöcke aus (a) Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7500 und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und 45

23

(b) Ester-Einheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen enthalten. Diese amphiphilen Blockcopolymerisate haben Molmassen von 1500 bis 25000.);

- 5 - Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Homo- und Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons, des N-Vinylimidazols, des N-Vinylloxazolidons oder des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15.000 bis 100.000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomere mit einer Teilchengröße
- 10 von 0,1 bis 500, vorzugsweise 0,1 bis 250 µm;
- nichttensidartige Schaumdämpfer oder Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure;
- 15 - Komplexbildner (auch in der Funktion von organischen Cobuildern);
- 20 - optische Aufheller;
- Polyethylenglykole;
- 25 - Parfüme oder Duftstoffe;
- Füllstoffe;
- anorganische Stellmittel, z.B. Natriumsulfat;
- 30 - Konfektionierhilfsmittel;
- Löslichkeitsverbesserer;
- 35 - Trübungs- und Perlglanzmittel;
- Farbstoffe;
- Korrosionsinhibitoren;
- 40 - Peroxidstabilisatoren;
- Elektrolyte.

24

Eine erfindungsgemäße feste Textilwaschmittel-Formulierung liegt üblicherweise pulver- oder granulatförmig oder in Extrudat- oder Tablettenform vor.

- 5 Erfindungsgemäße pulver- oder granulatförmige Waschmittel können bis zu 60 Gew.-% anorganische Stellmittel enthalten. Üblicherweise wird hierfür Natriumsulfat verwendet. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten nur bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis zu 8
- 10 Gew.-% an Stellmitteln, insbesondere bei Kompakt- oder Ultrakompaktwaschmitteln. Die erfindungsgemäßen festen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1300 g/l, insbesondere von 550 bis 1200 g/l, besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen
- 15 einen Granulataufbau. Zur erwünschten Verdichtung der Waschmittel können die in der Technik üblichen Verfahren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung wird nach üblichen Methoden hergestellt und gegebenenfalls konfektioniert.

20

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Textilwäschavor- und Textilwäschennachbehandlungs-Formulierung, welche 0,01 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, mindestens einer Verbindung (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I)
- 25 neben den sonstigen üblichen Bestandteilen enthält.

Bevorzugt wird hierbei eine Textilwäschavor- und Textilwäschennachbehandlungs-Formulierung, welche weiterhin 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, eines oder mehrerer kationischer

- 30 Tenside aus der Gruppe der quartären Diesterammoniumsalze, der quartären Tetraalkylammoniumsalze, der quartären Diamidammoniumsalze, der Amidoaminoester und der Imidazoliniumsalze enthält.

- 35 Quartäre Diesterammoniumsalze sind insbesondere solche, die zwei C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyl-oxy-(mono- bis pentamethylen)-Reste und zwei C₁- bis C₃-Alkyl- oder -Hydroxyalkylreste am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat tragen.

40

- Quartäre Diesterammoniumsalze sind weiterhin insbesondere solche, die einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyl-oxy-trimethylen-Rest, der am mittleren C-Atom der Tri-methylen-Gruppierung einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyl-oxy-Rest trägt, und drei C₁- bis C₃-Alkyl-
- 45 oder -Hydroxyalkylreste am quartären N-Atom aufweisen und als

25

Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat tragen.

Quartäre Tetraalkylammoniumsalze sind insbesondere solche, die
5 zwei C₁- bis C₆-Alkyl-Reste und zwei C₈- bis C₂₄-Alk(en)yl-Reste
am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion beispielsweise
Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat tragen.

Quartäre Diamidoammoniumsalze sind insbesondere solche, die zwei
10 C₈- bis C₂₄-Alk(en)ylcarbonyl-amino-ethylen-Reste, einen
Substituenten ausgewählt aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl und Poly-
oxyethylen mit bis zu 5 Oxyethylen-Einheiten und als vierten
Reste eine Methylgruppe am quartären N-Atom aufweisen und als
Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat
15 tragen.

Amidoaminoester sind insbesondere tertiäre Amine, die als
Substituenten am N-Atom einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyl-
amino-(mono- bis trimethylen)-Rest, einen
20 C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyl-oxy-(mono- bis trimethylen)-Rest
und eine Methylgruppe tragen.

Imidazoliniumsalze sind insbesondere solche, die in der 2-Posi-
tion des Heterocyclus einen C₁₄- bis C₁₈-Alk(en)ylrest, am neu-
25 tralen N-Atom einen C₁₄- bis C₁₈-Alk(en)yl-carbonyl-(oxy oder
amino)-ethylen-Rest und am die positive Ladung tragenden N-Atom
Wasserstoff, Methyl oder Ethyl tragen, Gegenionen sind hierbei
beispielsweise Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat.

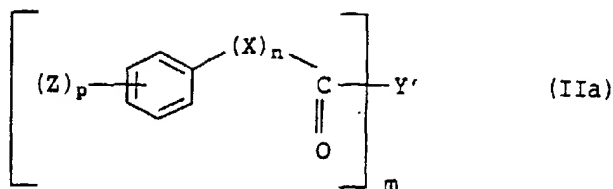
30 Bei den Textilwäschenachbehandlungs-Formulierungen kommen ins-
besondere Weichspül- und Weichpflegemittel in Betracht.

Sonstige übliche Bestandteile für eine solche Textilwäschavor-
und Textilwäschenachbehandlungs-Formulierung sind nichtionische
35 Tenside, Duft- und Farbstoffe, Stabilisatoren, Faser- und Farb-
schutzadditive, Viskositätsmodifizierer, Soil Release Additive,
Korrosionsschutzadditive, Bakterizide, Konservierungsmittel und
Wasser in den hierfür üblichen Mengen.

40 Ein Teil der Verbindungen (A) stellt neue Substanzen dar. Daher
sind auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung Verbindungen
(A'), die die allgemeine Formel (IIa)

26

5



aufweisen, in der

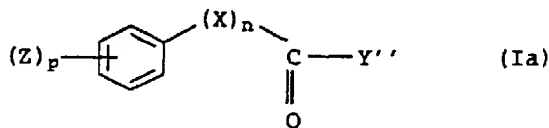
- 10 Y' für den Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen Gruppierung mit einer mittleren Molmasse (M_w) bis zu 100.000.000 steht, welche mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen oder zusammen mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und Hydroxylgruppen aufweist, die zur Ausbildung von Amid- bzw. Esterbindungen mit der Struktureinheit (I) befähigt sind, wobei die genannte Gruppierung auch an in den Verbindungen (IIa) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann,

- 15 m' eine Zahl von 1 bis 200 bezeichnet, wobei die Anzahl m der Struktureinheiten (I) 10 bis 100 % von m' ausmacht, mit der Maßgabe, daß jedoch mindestens eine Struktureinheit (I) in den Verbindungen (II) vorhanden ist,

20 und die Variablen X, Z, n und p die oben genannte Bedeutung haben.

- 30 Die Verbindungen (A') wie auch die Verbindungen (A) werden zweckmäßigerweise dadurch hergestellt, daß man Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel (Ia)

35



40

- in der Y'' für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, beispielsweise Methyl oder Ethyl, ein Halogenatom, beispielsweise Chlor oder Brom, eine gegebenenfalls ein oder zwei C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen tragende Aminogruppe oder eine Hydroxylgruppe steht und
45 die übrigen Variablen die oben genannte Bedeutung haben,

27

mit den Y' zugrundeliegenden Verbindungen unter Ausbildung der entsprechenden Carbonsäureamid- und/oder Carbonsäureester-Strukturen umgesetzt und gegebenenfalls anschließend in den Verbindungen (IIa) vorhandene tertiäre und/oder noch vorhandene primäre und/oder sekundäre N-Atome teilweise oder vollständig quaterniert.

Die erfindungsgemäßen textilfaseraffinen UV-Absorber eignen sich in hervorragender Weise sowohl, in auf textiles Material aufgebracht in Form, zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung als auch zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblässung der Farbe. Textiles Material, welches mindestens eine Verbindung (A) mit mindestens einer Struktureinheit der allgemeinen Formel (I) enthält, ist somit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

20 Beispiel 1 - Herstellung von α,ω -Bis[p-methoxycinnamoylamid] aus N,N'-Bis(3-aminopropyl)-1,2-ethyldiamin

Die nachfolgende Herstellvorschrift stellt ein typisches Beispiel für die Herstellung der Verbindungen (A) dar: 28,8 g (0,15 mol) p-Methoxyzimtsäuremethylester wurden zusammen mit 1,5 g (0,008 mol) einer 30 gew.-%igen Lösung von Natriummethylat in Methanol und 13,2 g (0,075 mol) N,N'-Bis(3-aminopropyl)-1,2-ethyldiamin für 4 Stunden auf 100°C erhitzt, anschließend wurde das Methanol abdestilliert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man ein hellbeiges Produkt in einer Ausbeute von 78 %.

Beispiel 2 - Quaternierung des Produktes aus Beispiel 1

Das Produkt aus Beispiel 1 wurde durch Umsetzung mit Dimethylsulfat als Methylierungsmittel im Molverhältnis 1:4 nach einer üblichen Methode an den beiden mittenständigen sekundären Aminogruppen methyliert. Man erhielt ein hellbeiges Produkt in einer Ausbeute von 98 %.

40 Anwendungstechnische Untersuchungen

Beispiel 3 - Anwendung bei der Textilwäsche im Hauptwaschgang

Weißes Baumwollgewebe mit einem Flächengewicht von 100g/m² und einem UV-Schutzfaktor UPF = 4,50 wurde bei einer Wasserhärte von 3 mmol/l 30 Minuten bei 60°C gewaschen. Als Waschmittel wurde eine handelsübliche Formulierung (Persil® Megaperls Color) in einer

28

Dosierung von 4500 ppm, bezogen auf die Waschflotte, eingesetzt. Der Formulierung war entweder kein textilfaseraffiner UV-Absorber oder jeweils 400 ppm, bezogen auf die Waschflotte, des erfindungsgemäßen UV-Absorbers A1, A2 oder A3 vor der Wäsche
5 zugesetzt worden. Nach dem Waschen, Spülen, Schleudern und Trocknen der Baumwollgewebe wurde der UV-Schutzfaktor UPF bestimmt.

Strukturen der verwendeten UV-Absorber:

10 A1 = α,ω -Bis[p-methoxycinnamoylamid] aus Pentaethylenhexamin

A2 = Umsetzungsprodukt eines handelsüblichen Polyethylenimins der Formel (III) mit $M_w=700$ (Polymin G 10 der BASF Aktiengesellschaft) mit p-Methoxyzimtsäuremethylester im Mol-
15 verhältnis von 1:3

A3 = α,ω -Bis[p-methoxycinnamoylamid] aus N,N'-Bis(3-amino-propyl)-1,2-ethyldiamin, an den beiden mittenständigen sekundären Aminogruppen mit jeweils zwei Methylgruppen quaterniert
20 (Produkt aus Beispiel 2)

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Versuche:

Tabelle 1

25

ohne UV-Absorber	UPF = 4,60
mit UV-Absorber A1	UPF = 11,30
mit UV-Absorber A2	UPF = 10,00
mit UV-Absorber A3	UPF = 11,70

30

Die Ergebnisse belegen, daß der Einsatz der UV-Absorber A1 bis A3 im Haupt-waschgang bei der Textilwäsche im Sinne der vorliegenden Erfindung zu einer deutlichen Erhöhung des textilen UV-Schutzes
35 führt.

Beispiel 4 - Anwendung bei der Textilwäschenachbehandlung im Weichspülbad

40 Weißes Baumwollgewebe mit einem Flächengewicht von 100g/m² und einem UV-Schutzfaktor UPF = 4,50 wurde fünfmal hintereinander gewaschen. Ein Waschzyklus bestand aus einem Hauptwaschgang bei 40°C mit einer handelsüblichen Waschmittelformulierung (Persil® Megaperls Color) und anschließendem Weichspülgang. Als Weich-
45 spüler wurde eine handelsübliche Formulierung (Lenor® ultra) in einer Dosierung von 1000 ppm, bezogen auf die Flotte, eingesetzt. Der Weichspüler-Formulierung war entweder kein textilfaseraffiner

29

UV-Absorber oder jeweils 100 ppm, bezogen auf die Flotte, des erfindungsgemäßen UV-Absorbers A1, A2 oder A3 (s. Beispiel 3) vor dem Weichspülen zugesetzt worden. Nach jedem Weichspülgang wurde eine Gewebeprobe entnommen und in getrocknetem Zustand wurde ihr UV-Schutzfaktor UPF bestimmt.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Versuche:

Tabelle 2

10

	nach dem	nach dem	nach dem
	1. Waschzyklus	3. Waschzyklus	5. Waschzyklus
ohne UV-Absorber	UPF = 4,81	UPF = 5,09	UPF = 5,05
mit UV-Absorber A1	UPF = 12,48	UPF = 18,50	UPF = 23,85
mit UV-Absorber A2	UPF = 10,76	UPF = 24,88	UPF = 31,42
mit UV-Absorber A3	UPF = 10,93	UPF = 20,17	UPF = 31,92

15

Man erkennt klar, daß sich bei Einsatz der erfindungsgemäßen UV-Absorber A1 bis A3 der UV-Schutzfaktor UPF des Baumwollgewebes mit Zunahme der Waschzyklenzahl erhöht. Bereits nach dem 5. Waschzyklus erhält man Schutzfaktoren, die einen guten bis sehr guten Hautschutz vor UV-Strahlung gewährleisten. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, daß ohne Zusatz von UV-Absorbern der textile Schutz vor UV-Strahlung nicht verbessert wird.

25

30

35

40

45

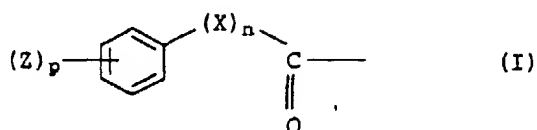
Textilfaseraffine UV-Absorber

Zusammenfassung

5

Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktur-
einheit (I)

10



15

in der

20

X für Gruppierungen der Formel $-CR^1=CR^2-$ oder eine Carbonyl-
gruppe $C=O$ steht, wobei R^1 und R^2 Wasserstoff oder im wesent-
lichen organische Reste bedeuten,

25

Z im wesentlichen organische Reste bezeichnet,

30

n die Zahl 0 bis 3 bedeutet und

35

p die Zahl 0 bis 5 bezeichnet,

als textilfaseraffine UV-Absorber zum Schutz der menschlichen

Haut vor schädigender UV-Strahlung und zum Schutz von gefärbtem

40

textilem Material vor Verblassung der Farbe.

45

50

55